

JP00/6903

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

CT/JPGO/06903

REC'D 04 NOV 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月25日

JKU

出願番号
Application Number:

特願2000-255215

2000-255215

出願人
Applicant(s):

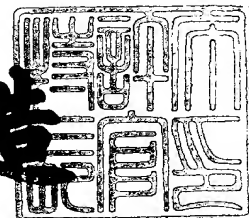
クラリアント ジャパン 株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092633

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00043

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/023

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

 【氏名】 高橋 修一

【特許出願人】

 【識別番号】 397040605

 【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100108350

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

 【識別番号】 100091948

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 045447

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

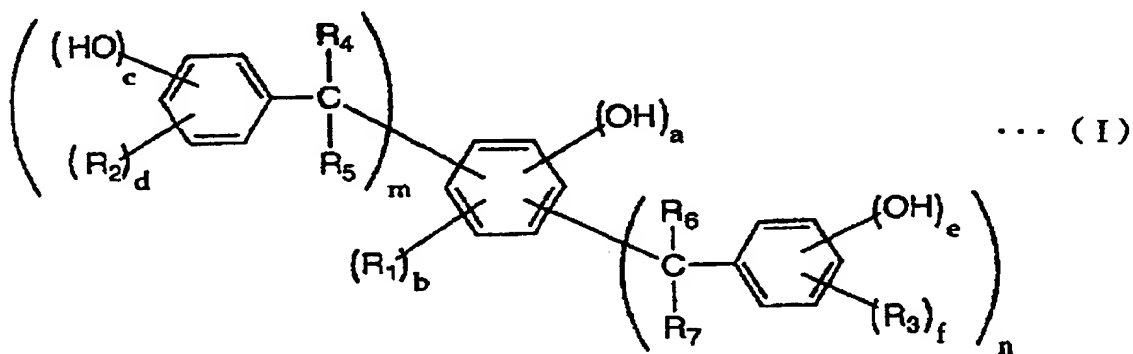
【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が、3,000～15,000のポリスチレン換算重量平均分子量を有するノボラック樹脂と、3,000～25,000のポリスチレン換算重量平均分子量を有するスチレン系樹脂との混合物からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 スチレン系樹脂の含有量が、ノボラック樹脂100重量部に対し0.5～5.0重量部であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 感光剤の含有量が、ノボラック樹脂100重量部に対し10～30重量部であることを特徴とする請求項1または2記載の感光性樹脂組成物。

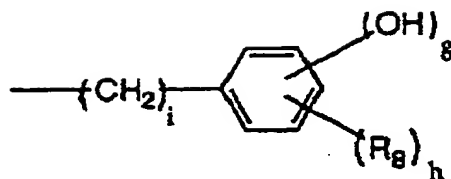
【請求項4】 下記一般式（I）で表される、フェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【化1】



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、各々独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、シクロヘキシル基、または式：

【化2】



で表される基を表し、 R_g はH、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基またはシクロヘキシル基を表し、 m および n は、各々、0、1または2であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h は、 $a + b \leq 5$ 、 $c + d \leq 5$ 、 $e + f \leq 5$ 、 $g + h \leq 5$ を満たす0または1～5の整数であり、 i は0、1または2である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）の製造等に好適な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が用いられている。フォトリソグラフィ技術においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジドジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報（米国特第3,666,473号明細書）、特公昭56-30850号公報（米国特許4,115,128号明細書）、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報等多くの文献に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物

は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂にある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第2590342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。また、ネガ形レジストでは、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラミンおよび酸発生剤としてのハロゲン化トリアジンとを組み合わせたもの（特開平5-303196号公報）などが知られている。

【0003】

しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターン加工が要求され、前記従来技術では十分に対応できなくなっている。また、液晶ディスプレイ（LCD）などの表示面の製造においては、マザーガラスの大型化とともに、高精細化も求められている。この高精細化のためには、感光性樹脂組成物に、良好な塗布性やプロセス条件への依存性の小ささ、さらには優れたレジストパターン線幅均一性などが要求される。前記塗布性を向上させるための手法として、感光性樹脂組成物に界面活性剤を添加する方法がその一方法として挙げられ、従来この感光性樹脂組成物に添加される界面活性剤の種類や量の検討が行われている。その他には、沸点、動粘度、蒸発速度を限定した溶剤を含む感光性樹脂組成物（特開平10-186637号公報）やプロピレングリコール、ジプロピレングリコールから選ばれた溶剤を含む混合溶剤を含有する感光性樹脂組成物（特開平10-186638号公報）など、溶剤の検討も報告されている。一方、プリベーク温度や現像時間依存性などのプロセス依存性を小さくするための方法の一つに、感光剤の量を多くする方法がある。しかし、単に感光剤量を多くした場合、感光性樹脂組成物の低感度化を招くこととなり、高残膜、高感度との両立性に問題がある。また、このような微細な加工が要求される用途においては、解像力はも

とより、良好なパターンの再現性も求められ、さらには製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）の向上も求められている。こうした状況下、感光性樹脂組成物の高感度化も重要な課題となっている。

【 0 0 0 4 】

一般に、感光性樹脂組成物の高感度化のために、低分子量の樹脂を用いたり、感光剤の添加量を減らしたりすることが行われている。しかし、このような方法によると、レジストの耐熱性が低下して、半導体デバイス等の製造工程において耐エッチング性が低下したり、現像性が悪化し、スカム（現像残り）が生じたり、残膜率が低下するなどの問題が生じる。これに対応するために、これまで、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂の分子量範囲を特定した混合樹脂を用いる技術（特開平 7 - 2 7 1 0 2 4 号公報）、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で分子量範囲、分散度が特定され、さらにフェノール性水酸基を有するポリーヒドロキシ化合物を含有する技術（特開平 8 - 1 8 4 9 6 3 号公報）、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンをある一定の割合で混合する感光成分を用いる技術（特開平 8 - 8 2 9 2 6 号公報）などが提案されている。しかしながら前記全ての要件が十分に満たされたものではなく、このためこれら要件、すなわち、高感度、高残膜性、良好な塗布性、優れたレジストパターンの線幅均一性、低いプロセス依存性、良好なパターン形成性を満足させうる感光性樹脂組成物が望まれている。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上記のような状況に鑑み、本発明は、感光剤の量を従来より少量あるいは多量にしてもなお、高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、更に塗布性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、プロセス依存性が低く且つ良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂として特定の分子量を有するノボラック樹脂と特定の分子量を有するスチレン系樹脂の混合物を用いることにより、上記目的が達成できることを見だし、本発明に至ったものである。

【0007】

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が、3,000～15,000のポリスチレン換算重量平均分子量を有するノボラック樹脂と、3,000～25,000のポリスチレン換算重量平均分子量を有するスチレン系樹脂との混合物からなることを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

【0008】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂は、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が3,000～15,000のものであれば何れのものでもよく、特に限定されるものではない。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得られる。

【0009】

該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルジン、o-クロロフェノール、m-クロロフェ

ノール、p-クロロフェノール、2, 3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

【0010】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

そして、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で3, 000～15, 000が好ましく、より好ましくは、ポリスチレン換算で5, 000～12, 000である。

【0011】

一方、本発明の感光性樹脂組成物でノボラック樹脂と共に用いられる、3, 000～25, 000のポリスチレン換算重量平均分子量を有するスチレン系樹脂としては、スチレン誘導体の単一重合体または共重合体（ポリスチレン誘導体）、およびスチレン誘導体から選ばれた少なくとも一種の単量体とアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、有機酸から選ばれる一種以上の単量体との共重合体で3, 000～25, 000のポリスチレン換算重量平均分子量を有するものが代表的なものとして挙げられる。これらの重合体を構成するスチレン誘導体およびアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの例としては、次のものが挙げられる。

【0012】

スチレン誘導体：

4-フルオロスチレン、2, 5-ジフルオロスチレン、2, 4-ジフルオロスチレン、p-イソプロピルスチレン、スチレン、o-クロルスチレン、4-アセチルスチレン、4-ベンゾイルスチレン、4-ブロモスチレン、4-ブトキシカ

ルボニルスチレン、4-ブトキシメチルスチレン、4-ブチルスチレン、4-エチルスチレン、4-ヘキシルスチレン、4-メトキシスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、2,4,5-トリメチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-プロポキシスチレンなど

【0013】

アクリル酸エステル：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-クロルエチルアクリレート、メチル- α -クロルアクリレート、フェニル- α -ブromoアクリレートなど

【0014】

メタクリル酸エステル：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、ジフェニルメチルメタクリレート、ペンタクロルフェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど

【0015】

有機酸単量体：

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、2-アクリロイルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレートなど

【0016】

共重合体成分として有機酸単量体を用いる場合には、共重合体のスチレン誘導体、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル部が感光性樹脂組成物に対しアルカリ溶解抑止効果を示すのに対し、有機酸単量体部がアルカリ可溶性向上

効果を示す。したがって、この有機酸単量体の量によりスチレン系樹脂添加時のスチレン系樹脂による感光性樹脂組成物の露光域における現像液への溶解抑止効果と溶解性向上のバランスを適宜図ることができる。

【 0 0 1 7 】

これらポリスチレン誘導体およびポリスチレン誘導体を構成する単量体とアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、有機酸から選ばれる一種以上の単量体との共重合体の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で 3, 0 0 0 ~ 2 5, 0 0 0 が好ましく、より好ましくは 5, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 である。また、ポリスチレン誘導体およびポリスチレン誘導体を構成する単量体とアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、有機酸から選ばれる一種以上の単量体との共重合体は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。さらに、これらポリスチレン誘導体および共重合体の含有量は、ノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対し 0. 5 ~ 5. 0 重量部が好ましく、より好ましくは 1. 0 ~ 3. 0 重量部である。0. 5 重量部未満の場合は、感度向上効果が通常得られず、また 5. 0 重量部を超える場合は溶解抑止効果が大きくなり過ぎるため低感度になる傾向があり、実用に供されないものとなることがあるからである。

【 0 0 1 8 】

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド基を含む感光剤としては、従来公知のキノンジアジド基を含む感光剤の何れのものをも用いることができるが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドとこの酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られるものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等があげられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む低分子化合物としては、たとえばハイドロキノン、レゾルシン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4' - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6' - ペ

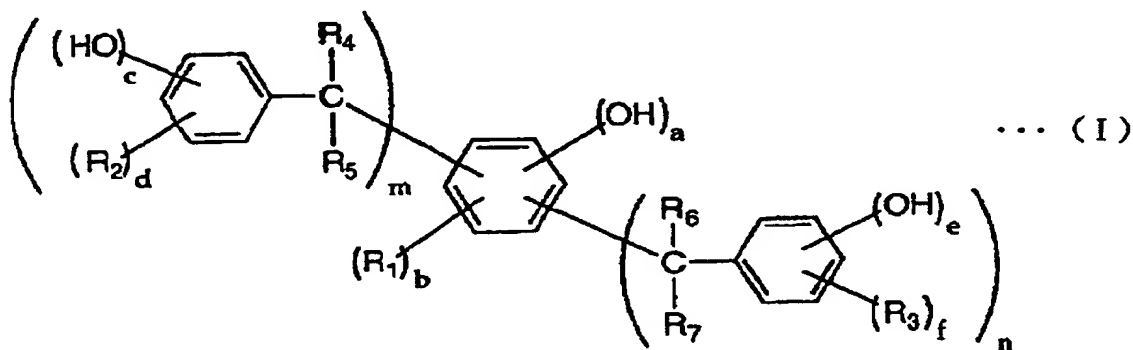
ンタヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、水酸基を含む高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン等があげられる。これらキノンジアジドを含む感光剤の含有量は、本発明においては、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、好ましくは10～30重量部、より好ましくは、15～25重量部である。10重量部未満の場合は、残膜率が低下する傾向が見られ、また30重量部を超えた場合は、低感度に過ぎるため実用上問題となる。

【0019】

また、本発明においては、さらに感光性樹脂組成物に下記一般式（I）で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有させることが好ましい。

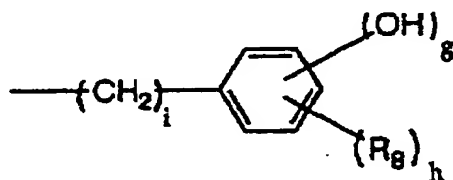
【0020】

【化3】



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、各々独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、シクロヘキシル基、または式：

【化4】



で表される基を表し、 R_8 は H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基またはシクロヘキシル基を表し、 m および n は、各々、0、1または2であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h は、 $a + b \leq 5$ 、 $c + d \leq 5$ 、 $e +$

$f \leq 5$ 、 $g + h \leq 5$ を満たす0または1～5の整数であり、 i は0、1または2である。)

【0021】

上記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物は、本発明の感光性樹脂組成物では通常溶解促進剤として溶解速度を調整するために、または、感光性樹脂組成物の感度の向上あるいは感度の調整のために好適に使用することができる。

【0022】

上記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物としては、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、ビスフェノールA、B、C、E、FおよびG、4,4',4''-メチリジントリスフェノール、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、4,4',4''-エチリジントリスフェノール、4-[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-エトキシフェノール、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,3-ジメチルフェノール]、4,4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、2,2'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、2,2'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、4,4'-[(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,3,6-トリメチルフェノール]、4-[ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)メチル]-1,2-ベンゼンジオール、4,6-ビス[(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,2,3-ベンゼントリオール、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3-メチルフェノール]、4,4',4''-(3-メチル-1-プロパニル-3-イリジン)トリスフェノール、4,4',4'',4'''-[(1,4-フェニレンジメ

チリジン) テトラキスフェノール、2, 4, 6-トリス「(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル」-1, 3-ベンゼンジオール、2, 4, 6-トリス「(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル) メチル」-1, 3-ベンゼンジオール、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシ-3, 5-ビス[(ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メチル] フェニル]-1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビス[2, 6-ビス(ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メチル] フェノールなどを挙げることができる。これらのフェノール性水酸基を有する低分子化合物は、ノボラック樹脂100重量部に対して、通常1〜20重量部、好ましくは3〜15重量部の量で用いられる。

【0023】

本発明のアルカリ可溶性樹脂、感光剤および上記一般式(I)で表わされる溶解抑制剤を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0024】

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエ

ーテル、 γ -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友 3 M 社製）、メガファック（商品名、大日本インキ&ケミカル社製）、スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えば K P 3 4 1（商品名、信越ケミカル社製）がある。

【 0 0 2 5 】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

実施例 1

重量平均分子量がポリスチレン換算で 7, 0 0 0 のノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対し、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとのエステル化物 2 0 重量部と重量平均分子量が 1 4, 0 0 0 のポリスチレン (P S t) 3. 0 重量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、回転塗布の際にレジスト膜上できる放射線状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するために、更にフッ素系界面活性剤、フロラード-4 7 2（住友 3 M 社製）を 3 0 0 p p m 添加して攪拌した後、0. 2 μ m のフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を 4 インチシリコンウエハー上に回転塗布し、1 0 0 $^{\circ}$ C、9 0 秒間ホットプレートにてベーク後、1. 5 μ m 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にニコン社製 g 線ステッパー (F X-6 0 4 F) にてラインとスペース幅が 1 : 1 となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光し、2. 3 8 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で 2 3 $^{\circ}$ C、6 0 秒間現像した。現像前後の膜厚測定から残膜率を計算し、さらに 5 μ m のライン・アンド・スペースが 1 : 1 に解像されている露光エネルギー量を感度として観察を行い、表 1 の結果を得た。

【 0 0 2 7 】

実施例 2

重量平均分子量が 7, 0 0 0 のポリスチレン (P S t) を用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0 0 2 8】

実施例 3

重量平均分子量がポリスチレン換算で 7, 0 0 0 のスチレンとメチルメタクリレート (P S t / MMA、モノマー比 9 0 / 1 0) を用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0 0 2 9】

実施例 4

重量平均分子量がポリスチレン換算で 7, 0 0 0 のノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対し、フェノール性水酸基を有する低分子化合物として、 α -クレゾールを 5 重量部、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとのエステル化物を 2 1. 5 重量部、重量平均分子量が 1 4, 0 0 0 のポリスチレン (P S t) を 3. 2 重量部にする以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0 0 3 0】

比較例 1

重量平均分子量が 1 4, 0 0 0 のポリスチレン (P S t) を用いないこと以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0 0 3 1】

参考例 1

重量平均分子量がポリスチレン換算で 1 0, 0 0 0 のポリメチルメタクリレート (P MMA) を用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0 0 3 2】

【表 1】

	ポラック樹脂と 組合わせた樹脂	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 1	PS _t	98.5	23.9
実施例 2	PS _t	99.0	28.9
実施例 3	PS _t /MMA	99.3	32.0
実施例 4	PS _t (フェノール性水酸基を有 する低分子化合物を添加)	98.2	21.0
比較例 1	—	52.0 (パターン形成不可)	—
参考例 1	PMMA	98.0	35.0

【0033】

実施例 5

2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノン
ジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物を 25 重量部にするこ
と以外は、実施例 1 と同様に行い、表 2 の結果を得た。

【0034】

比較例 2

重量平均分子量が 14, 000 のポリスチレン (PS_t) を用いないこと以外
は実施例 5 と同様に行い、表 2 の結果を得た。

【0035】

【表 2】

	ポラック樹脂と 組合わせた樹脂	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 5	PS _t	100.0	32.0
比較例 2	—	92.0	32.0

【0036】

実施例 6

重量平均分子量がポリスチレン換算で 5, 0 0 0 のノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対し、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルフォニルクロライドのエステル化物を 3 0 重量部にすること以外は、実施例 1 と同様に行い表 3 の結果を得た。

【0 0 3 7】

比較例 3

重量平均分子量が 1 4, 0 0 0 のポリスチレン (P S t) を用いないこと以外は実施例 6 と同様に行い、表 3 の結果を得た。

【0 0 3 8】

【表 3】

	ノボラック樹脂と 組合わせた樹脂	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 6	PSt	100. 0	26. 0
比較例 3	—	92. 0	25. 0

【0 0 3 9】

実施例 7

重量平均分子量がポリスチレン換算で 1 0, 0 0 0 のノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対し、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルフォニルクロライドのエステル化物を 1 0 重量部および重量平均分子量が 1 4, 0 0 0 のポリスチレン (P S t) を 4. 0 重量部とすること以外は、実施例 1 と同様に行い、表 4 の結果を得た。

【0 0 4 0】

比較例 4

重量平均分子量が 1 4, 0 0 0 のポリスチレン (P S t) を用いないこと以外は実施例 7 と同様に行い、表 4 の結果を得た。

【0 0 4 1】

【表 4】

	ノボラック樹脂と 組合わせた樹脂	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 7	PS t	98.5	27.0
比較例 4	—	パターン形成不可	—

【0042】

各実施例で得られたレジストパターンには、何れにもスカムは認められず、レジストパターンの線幅も均一であり、レジストパターンの形状も良好であった。そして上記各表から、本発明の感光性樹脂組成物は、いずれも残膜率および感度の両者とも優れていることが分かる。また、ノボラック樹脂と組み合わせて用いる樹脂として PMMA を選択した場合にも残膜率の向上および感度の向上がみられるが、PS t を用いた場合には PMMA を用いた場合より更に高感度の感光性樹脂組成物が得られることが表 1 から分かる。これは PMMA も本発明で用いられる PS t もノボラック樹脂との間で屈折率の差がみられ、これにより感光性樹脂組成物の感度の向上が図られるものと考えられるが、ノボラック樹脂と PS t の屈折率差はノボラック樹脂と PMMA の屈折率差に比べて小さく、PMMA とノボラック樹脂との屈折率差に比べ PS t の屈折率差が感光性樹脂組成物の感度向上性の観点から適切な屈折率差となり、これにより感光剤の利用効率が向上したためと考えられる。また、表 3 から、感光剤量を多く添加した場合においても本発明の感光性樹脂組成物は高感度、高残膜が維持できることが分かる。

【0043】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明により、高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能であり、更に塗布性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、プロセス依存性が低く且つ良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を得ることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】キノンジアジドジアジド基を含む感光剤の使用量のいかんによらず、高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、塗布性およびレジストパターンの線幅均一性にも優れ、プロセス依存性が低く且つ良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を提供する。

【構成】アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジドジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂としてノボラック樹脂と 3, 0 0 0 ~ 1 5, 0 0 0 のポリスチレン換算重量平均分子量を有するノボラック樹脂と、3, 0 0 0 ~ 2 5, 0 0 0 のポリスチレン換算重量平均分子量を有するスチレン系樹脂との混合物を用いた感光性樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-255215
受付番号	50001079416
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 8月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 8月25日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397040605]

1. 変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート
センターオフィス9階

氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)